

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

511, 947

21 OCT 2004

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. November 2003 (06.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/091667 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G01F**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT03/00118

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. April 2003 (23.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
GM 270/2002 24. April 2002 (24.04.2002) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **GRABNER INSTRUMENTS MESSTECH-
NIK NFG. GESELLSCHAFT M.B.H & CO KG**
[AT/AT]; Dr.-Otto-Neurath-Gasse 1, A-1220 Wien (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BURIAN, Matthias**

[AT/AT]; Imhoffgasse 6, A-2231 Strasshof a.d. Nordbahn
(AT). **ASCHAUER, Roland** [AT/AT]; Strohlumengasse
22, A-1220 Wien (AT).

(74) Anwalt: **HAFFNER, Thomas, M.**; Schottengasse 3a,
A-1014 Wien (AT).

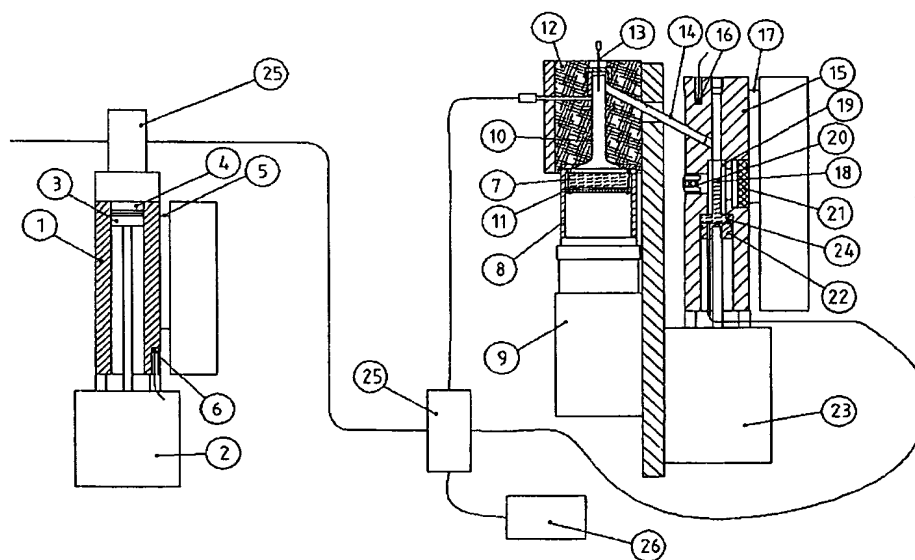
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR RECORDING THE BOILING-POINT CURVE OF LIQUIDS AND DEVICE FOR CARRYING OUT
SAID METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFNAHME DER SIEDEKURVE VON FLÜSSIGKEITEN SOWIE VORRICHTUNG
ZUR DURCHFÜHRUNG DIESES VERFAHRENS



(57) Abstract: The invention relates to a method for recording the boiling-point curve of liquids, in particular petroleum products and/or solvents, whereby a sample of the liquid under analysis is evaporated and then condensed with monitoring of the vapour temperature and the amount of the liquid evaporated, whereby the sample is dosed by means of a filling device, in particular a pump. The filling device and the chamber for the condensate are at a defined and preferably the same temperature. The condensed volume is determined volumetrically by a known method and the distillation residue of the sample determined by weighing.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/091667 A2



TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Bei einem Verfahren zur Aufnahme der Siedekurve von Flüssigkeiten, insbesondere Erdölprodukten und/oder Lösungsmitteln, bei welchem eine Probemenge der zu analysierenden Flüssigkeit verdampft und anschliessend kondensiert wird, wobei die Dampftemperatur und die jeweils verdampfte Menge der Flüssigkeit überwacht wird, wird die Probemenge von einer Fülleinrichtung, insbesondere Pumpe, dosiert, wobei die Fülleinrichtung und der Aufnahmeraum für das Kondensat auf ein definiertes und vorzugsweise gleiches Temperaturniveau gebracht wird. Das kondensierte Volumen wird in an sich bekannter Weise volumetrisch und der Destillationsrückstand der Probemenge durch Wägen bestimmt.

Verfahren zur Aufnahme der Siedekurve von Flüssigkeiten sowie
Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufnahme der Siedekurve von Flüssigkeiten, insbesondere Erdölprodukten und/oder Lösungsmitteln, bei welchem eine Probemenge der zu analysierenden Flüssigkeit verdampft und anschließend kondensiert wird, wobei die Dampftemperatur und die jeweils verdampfte Menge der Flüssigkeit überwacht wird, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Die Destillationseigenschaften von Flüssigkeiten und insbesondere von Erdölprodukten, wie beispielsweise von Treibstoff, sind in zahlreichen Produktspezifikationen festgelegt. Im Fall von Treibstoffen soll auf diese Weise sichergestellt werden, dass Motoren in den üblicherweise vorkommenden Leistungs- und Temperaturbereichen mit einem entsprechenden Treibstoff arbeiten. Weltweit anerkannt gibt es in diesem Zusammenhang ein Standardverfahren der Siedeanalyse für Erdölprodukte, das von ASTM und ISO anerkannt ist. Bei diesem Verfahren werden 100 ml der zu untersuchenden Flüssigkeit in einem beheizten Destillierkolben aus Glas destilliert und in einem gekühlten Kondenserrohr kondensiert. Das Kondensat wird in einem graduierten Glaszylinder aufgefangen. Zwischen Siedebeginn und Siedeende werden Dampftemperatur und bisher kondensiertes Volumen bestimmt (Siedekurve). Das Volumen des Destillationsrückstandes, der nach Abschalten der Heizung im Destillierkolben verbleibt, wird mit einem Messzylinder bestimmt, und die Siedekurve wird entsprechend korrigiert.

Diese Methode wurde um 1920 entwickelt. Die Regelung der Heizung, das Ablesen der Dampftemperatur und die Bestimmung des korrespondierenden Kondensatvolumens wurde dabei vom Bediener der Apparatur durchgeführt.

In der US 4,528,635 wird eine automatische Destillationsapparatur beschrieben. Diese Apparatur verwendet die gleichen

Destillierkolben, Kondenser und Glaszylinder wie die ursprüngliche manuelle Methode. In der Apparatur wurde eine Vorrichtung zur Bestimmung des kondensierten Volumens eingebaut, sowie ein Microprozessor, der die Heizung und Kühlung kontrolliert sowie automatisch Messdaten aufnimmt. Grundsätzlich jedoch blieb die Methode unverändert.

Diese Standardmethode hat eine Reihe von Nachteilen für die Anwender. Das Probenvolumen ist mit 100 ml hoch, Probe und Destillationsrückstand müssen händisch abgemessen und eingefüllt werden, die Glaskolben und -zylinder sind zerbrechlich und müssen nach jeder Destillation gereinigt werden, die Messzeit ist hoch, und die Apparatur ist großvolumig und kann nur im Labor verwendet werden.

Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, bei welcher mit wesentlich geringeren Baumaßen die Möglichkeit geboten wird, die Einrichtung als portable Einrichtung auszubilden, wobei gleichzeitig das Verfahren so geführt werden soll, dass das Ausmaß einer manuellen Einflussnahme auf ein Minimum beschränkt wird. Neben der erfindungsgemäß angestrebten Miniaturisierung und Automatisierung zielt die Erfindung gleichzeitig darauf ab, bei einer Verkürzung der Messzeit und gleichzeitiger Verringerung der erforderlichen Probemenge Resultate zu liefern, welche der ASTM-Standardmethode äquivalent sind und auf Grund der weitestgehenden Automatisierung ein höheres Maß an Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse liefern. Insbesondere zielt die Erfindung darauf ab eine vollautomatische Führung des Verfahrens zu ermöglichen und die gesamte für die Durchführung des Verfahrens erforderliche Einrichtung in ihren Baumaßen so weit zu reduzieren, dass sie in einem konventionellen Kraftfahrzeug, beispielsweise im Kofferraum, untergebracht werden und vom Bordnetz eines derartigen Kraftfahrzeuges mit Energie versorgt werden kann.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass die Probemenge von einer Fülleinrichtung, insbesondere Pumpe, dosiert wird, wobei die Fülleinrichtung und der Aufnahmeraum für das Kondensat auf ein definiertes und vorzugsweise gleiches Temperaturniveau gebracht wird und dass das kondensierte Volumen in an sich bekannter Weise volumetrisch und der Destillationsrückstand der Probemenge durch Wägen bestimmt wird. Dadurch, dass die Probemenge von einer Fülleinrichtung, insbesondere Pumpe dosiert wird, wird eine erste üblicherweise manuelle Einflussnahme vermieden und ein hohes Maß an Präzision bei der Beschickung der zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung erzielt. Gleichzeitig mit der Automatisierung dieser Befüllung beziehungsweise Dosierung der Probemenge wird nun dadurch, dass die Fülleinrichtung und der Aufnahmeraum für das Kondensat auf ein definiertes und vorzugsweise gleiches Temperaturniveau gebracht wird, eine Fehlerquelle eliminiert und eine exakte Volumsbestimmung des Kondensats beziehungsweise eine exakte Bestimmung des aus der Probemenge bereits destillierten Produktes ermöglicht. Dadurch, dass nun der Destillationsrückstand der Probemenge durch Wägen bestimmt wird, lässt sich mit hoher Präzision auf entsprechende Volumseinheiten umrechnen und gemeinsam mit der volumetrischen Bestimmung des kondensierten Volumens bei kleinen Probemengen ein hochpräzises Messergebnis gewährleisten, welches frei von durch Manipulation oder Temperaturschwankungen hervorgerufenen Verzerrungen in hoher Präzision zur Verfügung steht.

In besonders einfacher Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Probemenge in eine Probenschale gepumpt wird, welche mittels eines Hubantriebes in eine mit der Destilliereinrichtung gasdichte Verbindung bewegt und angepresst wird. Eine derartige Probenschale kann, wie es einer bevorzugten Ausbildung entspricht, in einfacher Weise aus Metall bestehen und daher als billiger Wegwerfartikel ausgeführt werden. Es entfallen somit die durch unzureichende Reinigung von Glasapparaturen hervorgerufenen Verzerrungen und Fehler, da es genügt, eine derartig billige und kleine Probenschale nach dem Siedeende

einfach zu verwerfen und eine neue Schale für die nächste Bestimmung zu verwenden. Die einfache mechanische und voll automatische Anpressung der Probenschale an die Destilliereinrichtung kann umgekehrt auch dazu verwendet werden, um die Probenschale nach Ende der Destillation wiederum abzusenken und einer Wägevorrichtung zuzuführen, um den Destillationsrückstand mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

Eine besonders einfache Reinigung und eine weitere Automatisierung des erfindungsgemäßen Verfahrens läßt sich dadurch erzielen, dass die Fülleinrichtung für das Dosieren der Probenmenge nach dem Ende des Messvorganges über wenigstens ein Ventil zum Absaugen des Kondensates geschaltet wird, wobei, wie bereits erwähnt, eine Reinigung der Probenschale entfallen kann, wenn, wie erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Probenschale nach ihrer einmaligen Verwendung verworfen wird.

Die thermostatierte Fülleinrichtung erlaubt somit nicht nur ein präzises Dosieren der Probenmenge sondern gleichzeitig auch ein entsprechendes Abziehen des Destillats und erforderlichenfalls eine entsprechende Spülung bzw. Reinigung. Insbesondere bei der bevorzugt eingesetzten Vorrichtung zur Bestimmung des Volumens des Kondensats kann diese Pumpe auch in besonders einfacher Weise zur Einstellung des Meniskus dienen, dessen Höhe in der Folge überwacht und für die volumetrische Bestimmung des Kondensats ausgewertet werden kann.

Insgesamt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt so vorgegangen, dass Probe in einer Menge von 1 bis 12 ml, vorzugsweise etwa 6 ml, eingesetzt wird, dass die Destillationsrate so gewählt wird, dass die Zeit zwischen Siedebeginn und Siedeende weniger als 15 Minuten beträgt und dass der durch Wägen ermittelte Destillationsrückstand auf Volumen umgerechnet wird, wobei Messzeiten auf etwa die Hälfte der bisher bekannten Standardmesszeiten reduziert werden können und mit weniger als einem Zehntel des bisher verwendeten Volumens der Probenflüssigkeit das Auslangen gefunden werden kann. Wesentlich ist in

diesem Zusammenhang die entsprechende Wahl der Parameter in den genannten Grenzen, da im Rahmen dieser Parameter die Möglichkeit geboten wird, unmittelbar vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, welche mit den bekannten Standardmesskurven für die Siedeanalyse, soweit sie standardisiert vorliegen, unmittelbar vergleichbar sind.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens ist im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass eine Fülleinrichtung, insbesondere Pumpe, zum Einfüllen einer Probenmenge mit einer Leitung zu einer Probenschale verbunden ist, dass die Fülleinrichtung ebenso wie die Destillationseinrichtung, insbesondere der Kondenser, aus gut wärmeleitendem Material, insbesondere Metall, bestehen und dass die Fülleinrichtung und der Kondenser mit einer Temperaturregeleinrichtung verbunden sind. Dadurch, dass die Fülleinrichtung ebenso wie die Destillationseinrichtung und insbesondere derjenige Teil der Destillationseinrichtung, in welchem die volumetrische Bestimmung des Kondensats vorgenommen wird, nämlich der Kondenser, aus gut wärmeleitendem Material besteht, ist es möglich, auch bei besonders kleinbauenden Einrichtungen eine hinreichend homogene Temperaturverteilung sicherzustellen und eine entsprechende Temperaturregeleinrichtung mit hoher Präzision zu verwenden. Es gelingt somit auch bei kleinbauenden Einrichtungen durch entsprechende Thermostatierung, die entsprechenden Fehler gering zu halten und die Präzision der Ergebnisse zu steigern, sodass insgesamt eine portable Vorrichtung realisierbar wird. Dadurch, dass nun, wie es einer bevorzugten Weiterbildung entspricht, die Probenschale auf einer verfahrbaren Unterlage angeordnet ist, welche mit einem Stellantrieb verbunden ist, wird die Möglichkeit geschaffen, eine kostengünstige Alternative für Glasgefäße zu verwenden, und insbesondere die Möglichkeit geschaffen, eine derartige Probenschale nach ihrer einmaligen Verwendung auch zu verwerfen, da sie einen hinreichend billigen Bauteil darstellt. Die Probenschale kann hierbei mittels des Stellantriebes gegen die Destillationseinrichtung angestellt werden und durch Anpressen mit der Destillationseinrichtung

entsprechend gasdicht verbunden werden, wobei gleichzeitig die Probenschale entsprechend beheizt werden kann, um eine Destillation zu ermöglichen. Weiters erlaubt es der verfahrbare Stellantrieb, die Probenschale am Siedeende wieder abziehen und einer Wägeeinrichtung zuzuführen, um die entsprechende Bestimmung des Destillationsrückstandes mit hoher Präzision zu ermöglichen.

Im Sinne einer kleinbauenden portablen Einrichtung, welche auch mit einfachem Batteriebetrieb mit Energie versorgt werden kann, ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass die Temperaturregeleinrichtung als elektrische Kühl- und/oder Heizeinrichtung, insbesondere unter Verwendung von Peltierelementen, ausgebildet ist. Derartige Peltierelemente werden in der Regel so gepolt, dass sie als Kühleinrichtung zum Einsatz gelangen. Durch Umpolung kann aber bei entsprechend ungünstigen Witterungsbedingungen auch eine entsprechend höhere Temperatur gewählt werden, um zu mit Standardtests vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen.

Eine vollständig autonome und tragbare Vorrichtung ergibt sich dann, wenn die Fülleinrichtung und die Destillationseinrichtung in einem gemeinsamen, tragbaren Gehäuse angeordnet sind.

Die entsprechende Kompensation beziehungsweise Korrektur der volumetrischen Messergebnisse kann in einfacher Weise dadurch gewährleistet werden, dass die Fülleinrichtung und der Kondenser Temperatursensoren aufweisen.

Der Stellantrieb für die Probenschale kann in einfacher Weise als Getriebemotor ausgebildet sein, wodurch auch ein entsprechender Anpressdruck beim Anheben der Probenschale gewährleistet werden kann. Zur Erzielung eines dichten Abschlusses zwischen Probenschale und Destillierkolonne ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass der Rand der Probenschale und der Rand der Anschlussöffnung der Destillierkolonne konisch, hohlkonisch oder ballig zur gasdichten Verbindung der Probenschale

mit der Destilliereinrichtung unter Anwendung des vom Stellantrieb erzeugten Anpressdruckes ausgebildet sind.

Um auch hier thermische Fehler, welche zu einer Verzerrungen der Messwerte führen könnten, mit Sicherheit zu vermeiden, ist die Ausbildung mit Vorteil so getroffen, dass die Destillierkolonne von einer Isolation umgeben ist.

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung der volumetrischen Messeinrichtung in einer im wesentlichen aus Metall bestehenden Destillationseinrichtung lässt sich dadurch erzielen, dass, wie es einer bevorzugten Ausbildung entspricht, der Kondenser einen axialen Bereich mit verringertem Durchmesser aus einem für Licht, insbesondere Infrarotlicht durchsichtigem Material, insbesondere Glas aufweist, an welchen ein axial beweglichen Kolben aufnehmender Bereich mit größerer lichter Weite anschließt. Ein derartiger beispielsweise aus Glasröhrchen ausgebildeter Abschnitt kann entsprechend geringen lichten Querschnitt aufweisen, sodass bereits geringe Volumsänderungen eine entsprechende Veränderung des Flüssigkeitsspiegels, beziehungsweise des Meniskus, zu Folge haben. Um dennoch eine entsprechend größere Menge des Kondensats aufnehmen zu können, schließt an ein derartiges Glasröhrchen der axial bewegliche Kolben in einem Zylinder mit entsprechend größerer lichter Weite an, wobei die Messung in einfacher Weise als Messung des Kolbenstellweges erfolgen kann, über welchen auf das entsprechende Volumen geschlossen werden kann. Zu diesem Zweck ist mit Vorteil die Ausbildung so getroffen, dass der axial bewegliche Kolben mit einem Stellantrieb, insbesondere einem Schrittmotor oder einem Getriebemotor mit einem Drehstellungsgeber verbunden ist, welcher in Abhängigkeit von den Signalen eines optischen Detektors antreibbar ist, wobei vorzugsweise der optische Signalgeber im Bereich des axialen Bereiches aus für Licht durchsichtigem Material angeordnet ist und zur Detektion des Meniskus der kondensierten Flüssigkeit ausgebildet ist und dass der Stellantrieb des Kolbens zur Korrektur der Position des Meniskus antreibbar ist.

Wie bereits erwähnt, kann in besonders einfacher Weise die Destilliereinrichtung aus Edelstahl, Messing oder Titan und die Probenschale aus Metall, vorzugsweise Aluminium oder Kupfer bestehen. Eine derartige Ausbildung zeichnet sich durch entsprechend kostengünstige Gestaltung der Probenschale bei gleichzeitig einfacher homogener Temperaturverteilung aus.

Die ASTM-Standardmethode ist auf eine Siedeanalyse unter atmosphärischem Druck ausgelegt. Mit Vorteil ist daher die Ausbildung so getroffen, dass ein Drucksensor, insbesondere ein piezoresistiver Drucksensor zur Bestimmung des Luftdruckes vorgesehen ist und dass die Destillationseinrichtung im Bereich des Kondensers in offener Verbindung zur Atmosphäre ausgebildet ist, sodass eine entsprechend kompensierende Rechnung auf der Basis der Druckmesswerte jederzeit gelingt. Eine vollständige Erfassung aller Messwerte im gleichen Gerät und insbesondere auch eine gewichtsmäßige Erfassung des in der Probenschale enthaltenen Destillationsrückstandes gelingt mit Vorteil dann, wenn die Ausbildung so getroffen ist, dass im Gehäuse eine Waage angeordnet ist.

Die vollautomatische Durchführung des im Rahmen einer derartigen Vorrichtung durchführbaren Verfahrens gelingt in besonders einfacher Weise dann, wenn die Messwerte über Leitungen einem Mikroprozessor zugeführt sind und dass eine Anzeige bzw. Ausgabeeinrichtung für die Messergebnisse vorgesehen ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines in der Zeichnung schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung sowie einer Verfahrensbeschreibung näher erläutert.

Die Fülleinrichtung 1 besteht aus einem mit einem Schrittmotor oder Getriebemotor mit Drehgeber 2 angetriebenen Kolben 3, der in einer vernickelten Aluminiumkammer 4 bewegt wird und mit einem O-Ring gedichtet wird. Volumsauflösung ist besser als 1_.

Die Temperatur der Füllereinrichtung 1 wird mit einem Peltierelement 5 reguliert und mit einem Temperatursensor 6, vorzugsweise einem Pt-100-Widerstandssensor, gemessen.

Die Probenschale 7 besteht aus tiefgezogenem Aluminium. Dadurch ist sie billig und wird nach der Messung weggeworfen, sodass eine aufwendige Reinigung entfällt. Die Probenschale 7 wird über einen Träger 8, der mit einem Getriebemotor 9 bewegt werden kann, gegen die Edelstahl-Destillationssäule 10 gedrückt. Im Träger 8 ist auch die elektrische Heizung 11 integriert. Auf die Destillationssäule 10 ist ein abgeschrägter Ring gedreht, an den die Probenschale gedrückt wird. Dadurch entsteht eine luftdichte Messkammer. Die Destillationssäule 10 ist außen mit Mineralwolle 12 isoliert, sodass Unterschiede der Umgebungstemperatur keinen Einfluss auf die Dampftemperatur haben können.

Die Dampftemperatur wird mit dem Thermoelement 13 bestimmt. Seitlich an der Destillationssäule 10 befindet sich ein Auslass 14, der in den Kondenser 15 mündet. Der Kondenser 15 besteht aus Aluminium und ist oben offen, sodass die Destillation unter dem vorherrschenden Luftdruck stattfindet. Die Kondensertemperatur wird mit einem Temperatursensor 16, vorzugsweise einem Pt-100-Widerstandsthermometer, gemessen und mit Hilfe eines Peltierelementes 17 konstant gehalten.

Im Kondenser eingebaut ist ein System 18 zur Volumsdetektion. Dieses System besteht aus einem Glasrohr 19, das in den Kondenser eingebaut ist und dessen Temperatur daher gleich der des Kondensers 15 ist. Zwei LEDs 20 beleuchten das Glasrohr 19 mit einem etwa parallelen Strahl. Ein optischer Zeilendetektor 21 (vorzugsweise ein Photodiodenarray) ist so angebracht, dass die Dioden im Brennpunkt der Zylinderlinse sitzen, die das Glasrohr 19 bildet, wenn es mit Probe gefüllt ist. Ist das Glasrohr 19 nun bis etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt, wird der Lichtstrahl der LEDs 20 in dem Bereich, in dem sich die Flüssigkeit befindet, auf den Zeilendetektor 21 fokussiert. Oberhalb der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft (Meniskus) ist diese

Zylinderlinsenwirkung nicht gegeben. Dadurch registriert der Detektor 21 unterhalb des Meniskus erhöhte Lichtintensität, während oberhalb des Meniskus die Intensität niedriger ist.

Steigt der Meniskus im Glasrohr 19, so verändert sich ebenso die Intensitätsverteilung am Zeilendetektor 21. Die Ortsauflösung für die Bestimmung der Meniskusposition ist besser als 0,6 mm.

Die Position des Meniskus kann durch den Kolben 22, der von einem Schrittmotor oder einem Getriebemotor mit Drehgeber 23 in einer zylindrischen Kammer 24 bewegt wird, verändert werden. Die Änderung der Höhe des Meniskus nach einer Bewegung des Kolbens 22 wird mit dem Zeilendetektor 21 bestimmt.

Wenn nun Dampf im Kondenser kondensiert, steigt der Meniskus im Glasrohr 19 an. Wenn dieser Anstieg einen gewissen Wert erreicht, wird der Kolben 22 um einen vorbestimmten Betrag nach unten bewegt, wodurch der Meniskus wieder sinkt. Auf diese Weise wird der Meniskus immer im Bereich des Zeilendetektors 21 gehalten.

Aus dem bekannten Innendurchmesser des Glasrohres 19 und der Veränderung der Meniskushöhe wird das Volumen der kondensierten Probe bestimmt. Die Volumsauflösung ist dabei besser als 10μ und beträgt mindestens 0,1% des Füllvolumens.

Zur Verteilung der Probe in der Apparatur dienen Ventile 25. Ein Abfallbehälter 26 nimmt verbrauchte Probe auf.

Alle Sensoren, Motoren, Peltierelemente, Ventile und die Heizung werden von einem Mikroprozessor gesteuert und überwacht, sodass der Messvorgang nach einem vorgegebenen Programm vollautomatisch ohne Eingreifen des Bedieners abläuft.

Die ganze Vorrichtung kann in ein tragbares Gehäuse eingebaut werden.

Messvorgang:

Zu Beginn einer Messung wird eine frische Probeschale 7 auf den Träger 8 gelegt und dadurch mit Hilfe des Motors 9 gegen die Destillationssäule 10 gepresst. Die Fülleinrichtung 1 und der Kondenser 15 werden auf gleiche Temperatur geregelt. Dann wird Probe mit der Fülleinrichtung 1 angesaugt. Ein vorgegebenes Volumen, vorzugsweise 6 ml, wird in die Probeschale 7 dosiert. Ebenso wird ein kleines Volumen in das Volumsdetektionssystem 18 gefüllt, sodass sich der Meniskus im Glasrohr 19 im Detektionsbereich des Zeilendetektors 21 befindet.

Die Heizung 11 wird nun aufgedreht. Die Probe beginnt kurz darauf zu sieden und zu verdampfen. Die Temperatur des aufsteigenden Dampfes wird mit dem Thermoelement 13 kontinuierlich gemessen. Die Leistung der Heizung hängt von dieser Dampftemperatur ab und wird vom Mikroprozessor so geregelt, dass sie mit steigender Dampftemperatur zunimmt.

Der Dampf tritt durch den Auslass 14 in den Kondenser 15 über und kondensiert dort wieder. Das kondensierte Volumen wird laufend mit dem Volumsdetektionssystem 18 gemessen.

Wenn die Probe vollständig verdampft ist, wird kein Dampf mehr nachgeliefert, und die Temperatur des Thermoelements 13 sinkt. Dann wird die Heizung 11 abgedreht. Sobald die Temperatur unter einen Schwellwert sinkt, fährt der Träger 8 mit der Probeschale 7 nach unten, und die Probeschale kann herausgenommen, gewogen und danach weggeworfen werden. Die verbrauchte Probe im Kondenser 15 wird über das Füllsystem 1 abgesaugt und in den Abfallbehälter 26 gefüllt.

Das Gewicht der Probeschale mit Rückstand wird eingegeben. Daraus wird vom Mikroprozessor der Destillationsrückstand berechnet, und die Siedekurve wird entsprechend korrigiert. Die Messresultate können auf einem eingebauten Display angezeigt, ausgedruckt oder auf einen Computer überspielt werden.

Die gesamte Messzeit beträgt etwa die Hälfte der für das ASTM-Standardverfahren notwendigen Zeit.

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Aufnahme der Siedekurve von Flüssigkeiten, insbesondere Erdölprodukten und/oder Lösungsmitteln, bei welchem eine Probemenge der zu analysierenden Flüssigkeit verdampft und anschließend kondensiert wird, wobei die Dampftemperatur und die jeweils verdampfte Menge der Flüssigkeit überwacht wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Probemenge von einer Fülleinrichtung, insbesondere Pumpe, dosiert wird, wobei die Fülleinrichtung und der Aufnahmeraum für das Kondensat auf ein definiertes und vorzugsweise gleiches Temperaturniveau gebracht wird und dass das kondensierte Volumen in an sich bekannter Weise volumetrisch und der Destillationsrückstand der Probemenge durch Wägen bestimmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Probemenge in eine Probenschale gepumpt wird, welche mittels eines Hubantriebes in eine mit der Destilliereinrichtung gasdichte Verbindung bewegt und angepresst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fülleinrichtung für das Dosieren der Probemenge nach dem Ende des Messvorganges über wenigstens ein Ventil zum Absaugen des Kondensates geschaltet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenschale nach ihrer einmaligen Verwendung verworfen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Probe in einer Menge von 1 bis 12 ml, vorzugsweise etwa 6 ml, eingesetzt wird, dass die Destillationsrate so gewählt wird, dass die Zeit zwischen Siedebeginn und Siedende weniger als 15 Minuten beträgt und dass der durch Wägen ermittelte Destillationsrückstand auf Volumen umgerechnet wird.

6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass eine Füll-einrichtung (1), insbesondere Pumpe, zum Einfüllen einer Probemenge mit einer Leitung zu einer Probenschale (7) verbunden ist, dass die Probenschale (7) mit einer Destilliereinrichtung, insbesondere einem Kondenser (15) verbunden ist, dass die Füll-einrichtung (1) und die Destillationseinrichtung, insbesondere der Kondenser (15), aus gut wärmeleitendem Material, insbesondere Metall, bestehen und dass die Füll-einrichtung (1) und der Kondenser (14) mit einer Temperaturregeleinrichtung verbunden sind.

7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Probenschale (7) auf einer verfahrbaren Unterlage (8) angeordnet ist, welche mit einem Stellantrieb (9) verbunden ist, durch welchen der Rand der Probenschale (7) an den Rand der Anschlussöffnung einer an die Probenschale (7) anschließenden Destillierkolonne (10) gedrückt werden kann.

8. Vorrichtung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturregeleinrichtung als elektrische Kühl- und/oder Heizeinrichtung, insbesondere unter Verwendung von Peltierelementen (5,17), ausgebildet ist.

9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Füll-einrichtung (1) und die Destillationseinrichtung in einem gemeinsamen, tragbaren Gehäuse angeordnet sind.

10. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Füll-einrichtung (1) und der Kondenser (15) Temperatursensoren (6,16) aufweisen.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Stellantrieb (9) für die Probenschale (7) als Getriebemotor ausgebildet ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Rand der Probenschale (7) und der Rand der Anschlussöffnung der Destillierkolonne (10) konisch, hohlkonisch oder ballig zur gasdichten Verbindung der Probenschale (7) mit der Destilliereinrichtung unter Anwendung des vom Stellantrieb (9) erzeugten Anpressdruckes ausgebildet sind.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillierkolonne (10) von einer Isolation (12) umgeben ist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Kondenser (15) einen axialen Bereich mit verringertem Durchmesser aus einem für Licht, insbesondere Infrarotlicht durchsichtigem Material, insbesondere Glas aufweist, an welchen ein axial beweglicher Kolben (22) aufnehmender Bereich mit größerer lichter Weite anschließt.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der axial bewegliche Kolben (22) mit einem Stellantrieb, insbesondere einem Schrittmotor oder einem Getriebemotor mit einem Drehstellungsgeber (23) verbunden ist, welcher in Abhängigkeit von den Signalen eines optischen Detektors (21) antreibbar ist.

16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein optischer Signalgeber (20) im Bereich des axialen Bereiches aus für Licht durchsichtigem Material angeordnet ist und zur Detektion des Meniskus der kondensierten Flüssigkeit ausgebildet ist und dass der Stellantrieb des Kolbens (22) zur Korrektur der Position des Meniskus antreibbar ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Destilliereinrichtung aus Edelstahl,

Messing oder Titan und die Probenschale (7) aus Metall, vorzugsweise Aluminium oder Kupfer besteht.

18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass ein Drucksensor, insbesondere ein piezoresistiver Drucksensor zur Bestimmung des Luftdruckes vorgesehen ist und dass die Destillationseinrichtung im Bereich des Kondensers (15) in offener Verbindung zur Atmosphäre ausgebildet ist.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass im Gehäuse eine Waage angeordnet ist, welche zum Abwiegen des Destillationsrückstandes der Probemenge ausgebildet ist.

20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 6 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Messwerte über Leitungen einem Mikroprozessor zugeführt sind, welcher zur Auswertung und Berechnung von Messergebnissen ausgebildet ist, und dass eine Anzeige bzw. Ausgabereinrichtung für die Messergebnisse vorgesehen ist.

